

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

PCT

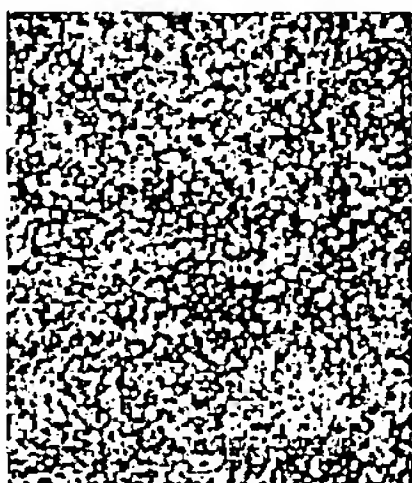
(10) 国際公開番号
WO 2005/015573 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01B 1/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010286
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 13 日 (13.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-289607 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山川 真弘 (YAMAKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 下田 浩平 (SHIMODA, Kohei) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: 導電性ペースト



(57) Abstract: A conductive paste is disclosed which exhibits high conductivity even when sintered at 500°C or less and enables to form a thick film on a base without forming an interference fringe or a crack in the base. The conductive paste mainly contains a metal powder, a glass frit and an organic vehicle. The metal powder is composed of 50-99 weight% of spherical particles having an average primary particle diameter of 0.1-1 μ m and 1-50 weight% of spherical particles having an average primary particle diameter of 50 nm or less. The glass frit is contained in the conductive paste in an amount of 0.1-15 weight% relative to the total weight of the glass frit and the metal powder. Preferably, the glass frit contains no lead, has a working temperature of 500°C or less, and has an average particle diameter of 2 μ m. This conductive paste is often printed and sintered on a substrate for forming an electrical circuit on the substrate.

(57) 要約:

500°C以下の温度で焼結しても高導電性が得られ、また基材上に膜厚を厚く形成してもその基材に干渉縞やクラックを生じない導電性ペーストを提供する。

金属粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクルを主成分とし、前記金属粉末は、一次粒子の平均粒径が0.1～1 μ mの球状粒子を50～99重量%と、一次粒子の平均粒径が50 nm以下の球状粒子を1～50重量%とからなり、かつ、ガラスフリットは、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して0.1重量%以上、15重量%以下である。また該ガラスフリットは鉛を含まず、作業点が500°C以下であり、平均粒径2ミクロン以下のものが好ましい。本発明は、基板上に印刷し、加熱焼結して該基板上に電気回路を形成するために多く使用される。



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

導電性ペースト

5 技術分野

本発明は、絶縁基板上に印刷し、加熱焼結して該基板上に電気回路を形成するために多く使用される導電性ペーストに関する。

背景技術

電子機器部品に用いられる導電性ペーストは、電極パターンを印刷により形成
10 できる面で多く使用されている。最近では、塗布形成したパターンを加熱焼結することによりいっそうの低抵抗化をはかる方法が採られる場合がある。導電性ペーストに使用される金属粉は、焼結の進行により金属粉間の接触抵抗が下がり、塗布パターンとして、より良好な導電性を示すことになる。また同時に、形成したパターンと基板との固着を確かなものとするために、ガラスのような無機材料
15 を結合剤として添加する方法がとられており、それら材料が提供されている。例えば、特許文献1には銀粉末を主成分とし、 SiO_2 粉末とガラスフリット(PbO-SiO_2 系)と有機ビヒクルからなる銀系導体ペースト(導電性ペースト)が開示されている。 SiO_2 粉末を加えることで、焼結時に膜の形成が行われ、耐メッキ性が向上する記載がある。

20 導電性ペーストに使用するガラスフリットは、上記のように鉛を含むものの他、鉛を含まないガラスフリットも使用される(特許文献2)。ガラスフリットの組成は($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$)であり、その軟化点は $580\sim 800^\circ\text{C}$ である。

さらには、導電性ペーストに用いる各成分を分けて記載している文献もある(特
25 許文献3)。金属粉末には貴金属粉末が用いられ、形状は球状が好ましく、粒径が $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ との記載がある。ガラス粉末は従来から公知の SiO_2 、 Al_2O_3 、 PbO 、 CaO 、 B_2O_3 等を主成分とした $450\sim 650^\circ\text{C}$ に軟化点を有するガラス粉末と記載されている。有機ビヒクルは、金属粉末と結合材とを混合し、塗布する際に適した材料とするために用いられる分散剤であり、溶剤成

分と樹脂成分及び添加剤成分を含んでいる。溶剤成分として好ましくはフタル酸ジエチル、ターピネオールを組み合わせると良いとの記載がある。また樹脂成分はマレイン酸樹脂、エチルセルロース、アクリル樹脂を併用するのが好ましいとされている。添加剤成分は、脂肪酸アミドワックスが必須成分とされる。

特許文献1 特開平10-106346号公報

特許文献2 特許第294100号公報

特許文献3 特開2003-132735号公報

10 発明の開示

前記特許文献1～3に記載されるように、加熱焼結して用いる導電性ペーストは貴金属粉末、ガラスフリット、有機ビヒクルから形成されるのが常套手段であり、それらの組み合わせにより種々の用途に向けた特性改良がなされているが、従来の導電性ペーストでは導電性を高めるためにはより高温の（例えば500℃以上の）焼結が必要であり、この焼結温度を下げると高導電性が得られないという問題があった。ガラス基材等の耐熱性が低い基材を使用する場合には焼結温度を低くする必要があり、低温焼結性と高導電性を両立できる導電性ペーストが求められていた。また配線抵抗を低くするためには膜厚を厚く塗布することが必要になるが、膜厚を厚くすると塗膜の残留応力が大きくなり、ガラス基材を下地とした場合や、ガラス等の基材に誘電体層を塗布したものを下地とした場合には下地の誘電体層やガラス基材に干渉縞やクラックが発生し、厚膜化することが困難であった。

本発明は前記問題を解決するものであり、焼結温度を低下させた場合にも高導電性が得られる導電性ペーストである。さらに厚膜形成可能である等、ペーストの作業性の向上を追求したものである。

本発明の導電性ペーストは、金属粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクルを主成分とする導電性ペーストであって、前記金属粉末は、一次粒子の平均径が0.1～1 μm の球状粒子（A）を50～99重量%と、一次粒子の平均径が50 nm以下の球状粒子（B）を1～50重量%とからなり、かつ、前記ガラスフリッ

トは、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して0.1重量%以上、15重量%以下であることを特徴とする。即ち、高導電性を得るには、細かい金属の粒子が密集するのが好ましいが、本発明では、比較的粒径の大きい(A)の粒子間に粒径の小さい(B)の粒子が充填されるため、金属粒子の充填密度が高くなると同時に、より低温の焼結で導電性を向上することができる。

特に、前記金属粉末は、球状粒子(A)が90～97重量%、球状粒子(B)が3～10重量%の範囲であると、前記充填密度と低温焼結の効果が十分に得られ、かつ製造コストが高くなる球状粒子(B)の使用量を少なくできるので経済的であり、好ましい。

10 本発明における金属粉末は、金属単体、合金及び複合金属から選ばれるものであれば良い。特にその金属種類は白金、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムから選ばれると好ましい。さらに銀を使用すると、優れた導電性を示すのでより好ましい。

15 使用するガラスフリットは、鉛を含有せず、かつ金属粉末として銀を用いる場合には、作業点が500℃以下のガラスフリットであるのが好ましい。鉛を含まず、比較的低温で作業できるため作業性が向上する。さらに好ましくは作業点が450℃以下のガラスフリットを用いるのが良い。

また金属粉末に対してガラスフリットの粒径が大きいとペースト中の分散性が悪くなる。ガラスフリットの平均粒径は2μm以下であるとペースト中での分散性20 性が向上し、さらに上記金属粉末の組み合わせ効果をより発揮できる。

一方、有機ビヒクルについては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂等を溶剤に溶解したものが好適である。溶剤としてはペーストを塗布する基材に対して非腐食性であり、また揮発性の低いものを用いると印刷作業性が良い。たとえばスクリーン印刷用には、分子量10000～20000のエチルセルロースをブチルカルビトールアセテートやα-テルピネオール等の溶剤に10～20重量%溶25 解したものをを用いると、印刷時の塗布性に優れ、好ましい。

本発明になる導電性ペーストは、焼結後の金属粒子の充填密度が高くなることにより、特に導電性向上に効果的であり、好ましいガラスフリット、有機ビヒクルを組み合わせることにより作業性が向上できる。また厚膜塗布性やスクリーン

印刷性も向上する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に使用する一次粒子の平均粒径が 50 nm 以下の銀粉末を表した電子顕微鏡写真の例である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いる金属粉は (A) 及び (B) の 2 種類あるが、一次粒子の平均粒径が 0.1 ~ 1 μm の球状粒子 (A) は市販されているものを使用することができる。例えば、三井金属鉱山 (株) 製銀粉 SPQ03S (平均粒径 0.5 μm 、比表面積 1.40 m^2/g 、タップ密度 4.2 g/cm^3) 等を使用できる。

一次粒子の平均粒径が 50 nm 以下の球状粒子 (B) は金属化合物を湿式還元処理することにより作成できる。具体的には、水もしくは水と低級アルコールの混合物に水溶性の金属化合物を加え溶解した液に、還元剤と表面処理剤を溶解した水溶液を加え、30℃以下で攪拌する。金属粉末として銀粉末を例に挙げると以下のように作製できる。

純水とエタノールを等量で混合した液に硝酸銀を溶解し、アンモニア水を加えて pH を 11.3 に調整し、溶液を透明にした。別に純水とエタノールを等量で混合した液に、還元剤として L-アスコルビン酸と分散剤としてポリアクリル酸を溶解した。この溶液を 25℃に保ち、先に作製した硝酸銀の溶液を徐々に滴下して攪拌しつつ銀の微粒子を析出させた。その後洗浄乾燥し、一次粒子の平均粒径 20 nm の球状銀粒子 (B) を得た。他の金属粉末においても、同様の操作により微小な金属粉末を得られる。

以上の得られた球状粒子 (A) 及び (B) の 2 種類の銀粉末はそれぞれ単独で導電性ペーストとして使用可能である。球状粒子 (A) のみで導電性ペーストを作製した場合は、焼結温度を高くすれば導電性の向上が図れる。しかし作業性を良くするために焼結温度を低く設定すると導電性が低下する。一方球状粒子 (B) のみで導電性ペーストを作製した場合は、焼結温度を低く設定しても十分にバルクの銀に近い導電性となる。しかしコストの高い球状粒子 (B) を大量に使用する

ることになり、経済的ではない。

特に作業性の面から焼結温度を下げ、また十分な導電性を得、かつ経済的な判断から本発明が得られた。すなわち、2種類の大きさを有する金属粉末を一定比率で混合して用いるものである。球状粒子(B)が1重量%未満であると、球状
5 粒子(A)の周りに球状粒子(B)が十分行き渡らず、低温焼結の効果もごく局所的にとどまるため、焼結時に十分な導電経路を形成しない。このため、導電性は球状粒子(A)のみで作製したものに近い状態となる。また球状粒子(B)が50重量%を越えると、球状粒子(A)を球状粒子(B)が完全に取り囲んだ状態となり、導電性は十分となるが球状粒子(B)を多く使用するためにコストが
10 高くなる。従って、球状粒子(A)が50~99重量%、球状粒子(B)が1~50重量%の範囲で用いるのが良い。好ましくは球状粒子(A)を90~97重量%、球状粒子(B)を3~10重量%の範囲で用いると、低い温度で焼結でき、導電性も十分あり、かつコストも抑えられる。

ガラスフリットの種類は市販品から選択することができる。まず、環境への配慮から鉛を含まないガラスフリットを使用するのが良い。このような鉛フリーの
15 ガラスフリットでかつ作業点が500℃以下、または450℃以下と低温であるものとしては、Bi系のガラスフリットが挙げられる。主成分は Bi_2O_3 で、他に B_2O_3 等が少量添加されているものが好ましく使用できる。これに該当するものとしては、例えば旭硝子(株)製「1100」「1100B」、日本フリット
20 (株)製「BR10」等を挙げることができる。

なおガラスフリットのサイズは、使用する金属粉末の大きさが細かいこともあって、導電性ペースト用として通常使用する平均粒径3 μm 、最大粒径50 μm 程度サイズのものでは偏析しやすく、導電性に影響することがある。従ってガラスフリットのサイズは平均粒径が5 μm 以下のものを使用すると良い。また粒径
25 径にばらつきがあるため、最大粒径が50 μm 以下のものが適当である。更に好ましくは、平均粒径2 μm 以下であり、かつ最大粒径が5 μm 以下のものを選択すると偏析しにくく、また分散性にも優れて高導電性が得られる。

ガラスフリットの配合量は、微量から使用できる。金属粉末とガラスフリットの合計値に対して0.1~15重量%程度の範囲で使用すると導電性ペーストと

基材の密着力が確保でき、好ましい。ガラスフリットの量が0.1重量%より少ないとペーストと基材の密着力が弱くなり、15重量%より多いと導電性が悪くなる。さらにガラスフリットの配合量を1重量%以上15重量%以下とすると、ペーストと基材との密着力が更に向上して、より好ましい。

- 5 しかしガラスフリットの配合量を1重量%以上とすると、導電性ペーストを25 μ m以下の厚みで使用する場合は問題がないが、25 μ m以上の厚膜に塗布して焼結したときには塗膜の残留応力が大きくなり、ガラス基材を下地とした場合や、ガラス基材に誘電体層を塗布したものを下地とした場合にはガラス基材や誘電体層に干涉縞やクラックが発生するという問題が生じる。よって、ガラスフリット
- 10 の配合量をガラスフリットと金属粉末の合計値に対して0.1重量%以上1重量%未満とすると、塗膜応力を低減でき、厚膜塗布性と基材との密着力を両立できるため好ましい。

- 本発明に用いる有機ビヒクルは、前記金属粉末とガラスフリットを均一に混合した状態を維持し、かつスクリーン印刷等の基材への塗布時に均一かつ印刷パターンのにじみや流れを抑える特性を必要とする。これらの特性を維持するには、
- 15 セルロース系樹脂やアクリル系樹脂を溶剤に溶解したものが好適である。溶剤としてはペーストを塗布する基材に対して非腐食性であり、また揮発性の低いものを用いると印刷作業性が良い。たとえばスクリーン印刷で印刷の線幅が200 μ m以下であるような細かいパターンを描く場合、有機ビヒクルとして、分子量10
- 20 000～20000のエチルセルロースをブチルカルビトールアセテートや α -テルピネオール等に10～20重量%溶解したものを好適に用いることができる。

実施例

- 25 以下に実施例を示すが、本発明は実施例の範囲に束縛されるものではない。
 (実施例1～6、比較例1～3)

 有機ビヒクルとして、ブチルカルビトールアセテートに分子量18000のエチルセルロースを溶解し、樹脂分濃度14重量%の溶液を作製した。これに金属粉末として表1に示す種類と量の銀粉末を加え、回転攪拌脱泡機を用いて均一に

混合し、さらに表 1 に示す種類と量のガラスフリットを加えて混合を継続し、観察により均一と判断してから、この溶液を三本ロールミルに通して導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストは実施例 1 ～ 6，比較例 1 ～ 3 全てにおいて常態における外観の異常等は観察されなかった。

- 5 作製した導電性ペーストのサンプルをガラス基材（旭硝子（株）製 PD 200 基板）の上に、50 mm 幅 × 90 mm 長さで製膜し、これを恒温槽に入れ、200 °C で 30 分加熱して溶剤を揮発させた後に、表 1 に示す焼結温度（450 °C と 500 °C）の焼結炉に移して 30 分間加熱焼結した。焼結後、膜厚及び体積抵抗を測定して導電性を評価した。膜厚は、表面粗さ測定器（東京精密（株）製 SURF COM 130 A）で測定した。体積抵抗測定には J I S K 7 1 9 4 に準拠する低抵抗率計（三菱化学（株）製 ロレスタ GP）を用いた。
- 10

更に導電性ペーストの基板への密着性について試験した。上記導電性評価に用いたサンプルに 1 mm 間隔の碁盤目状に切り込みを加え、上面に粘着テープを被せ、テープ剥離試験を 10 回行い、剥がれ具合を観察した（碁盤目剥離試験）。

- 15 またこの試験で一部に剥がれが確認されたものについては、切り込みを加えない状態で上面に粘着テープを被せてテープ剥離試験を 10 回行い、剥がれ具合を観察した（テープ剥離試験）。評価指標は、◎：碁盤目剥離試験で剥がれ無し、○：テープ剥離試験で剥がれ無し、×：テープ剥離試験で剥がれ有り（面積比 50 % 以上）としている。得られたそれぞれの膜の特性結果を表 1 に示す。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合	有機ビヒクル 1 * 1	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ガラスフリット (いずれも非鉛系)	—	—	—	5	—	—	—	—	—
		5	5	5	—	—	15	5	0.5	15
		—	—	—	—	5	—	—	—	—
	銀粉	90	70	50	90	90	81	95	94.5	85
		5	25	45	5	5	4	—	5	—
特性	抵抗値	2.2	2.2	2.1	4.7	2.5	3.3	4.5	2.2	7.8
	($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1	2.8	4.0	2.0	7.2
	基材との	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

* 1: エチルセルロース (MW; 18000) 14 重量%、ブチルカルビトールアセテート残部

* 2: 平均粒径; 1.5 μm 、最大粒径; 5 μm 、作業点; 475°C

* 3: 平均粒径; 1.5 μm 、最大粒径; 5 μm 、作業点; 425°C

* 4: 平均粒径; 3 μm 、最大粒径 40 μm 、作業点; 425°C

* 5: 球状、一次粒子平均径; 0.5 μm

* 6: 球状、一次粒子平均径; 20nm

表 1 から判別できるように、焼結温度 500℃で作製したサンプルは、実施例 1
～ 6 及び比較例 2 共に判断基準である体積抵抗 $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値が得られ、高い
導電性を示した。ところが比較例 1、3 では使用した銀粉末が球状粒子 (A) の
みであるため、体積抵抗が $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ を超え、十分な導電性が得られていない。特
5 くにガラスフリットの配合量が 15 重量%と上限配合量である比較例 3 ではより体
積抵抗が大きくなり、導電性が低下した。

また、作業点が 475℃のガラスフリットを用いた実施例 4 では、500℃で
の焼結では十分な導電性を有するが、450℃で焼結すると十分な導電性を示し
10 ていない。

実施例 6 の例は、ガラスフリットの量を上限 (15 重量%) としたため、導体
中のガラス量が増加し、導電性がやや低下する。しかし 500℃での焼結により
体積抵抗は $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となっている。この結果から、ガラスフリットの量は 1
5 量%以下とした方が好ましい結果を得られる。

15 実施例 5 では、ガラスフリットの粒度がやや大きめのものを使用している。こ
のため、500℃の焼結温度では、十分に流動したと推測され、体積抵抗も十分
小さい。ところが 450℃で焼結したサンプルは体積抵抗がやや大きめになって
いる。この現象は、ガラスフリット中に存在する最大径に近い粒度のガラス粒子
が銀粒子焼結の妨げとなったためと推測する。ガラスフリットのサイズはこの例
20 から平均粒径 $2 \mu \text{m}$ 以下が好ましく、その中でも最大粒径 $5 \mu \text{m}$ 以下のものがよ
り好ましい。

ガラスフリットの配合量が少なかった (ガラスフリット 0.5 重量%) 比較例
2 は基盤目剥離試験では剥離が見られ、密着性がやや劣る。また作業点 475℃
のガラスフリットを用いた実施例 4 では焼結温度 500℃の場合は問題ないが、
25 450℃で焼結した場合は一部剥がれが見られた。しかしいずれもテープ剥離試
験では剥離は起こらず、実用上は問題がないと考える。

(実施例 7～13、比較例 4～6)

有機ビヒクルとして、 α -テルピネオールに分子量 13500 のエチルセルロー

5 スを溶解し、樹脂分濃度 14 重量%の溶液を作製した。これに金属粉末として表 2、3 に示す種類と量の銀粉末を加え、回転攪拌脱泡機を用いて均一に混合し、さらに表 2、3 に示す種類と量のガラスフリットを加えて混合を継続し、観察により均一と判断してから、この溶液を三本ロールミルに通し導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストは実施例 7～13、比較例 1～2 全てにおいて常態における外観の異常等は観察されなかった。

10 作製した導電性ペーストのサンプルをガラス基材（旭硝子（株）製 PD200 基板）の上に、50mm 幅×90mm 長さで所定の厚みになるように製膜し、これを恒温槽に入れ、200℃で30分加熱して溶剤を揮発させた後に、表 2、3 に示す焼結温度（450℃と500℃）の焼結炉に移して30分間加熱焼結した。焼結後、膜厚及び体積抵抗を測定して導電性を評価した。膜厚は、表面粗さ測定器（東京精密（株）製 SURFCOM130A）で測定した。体積抵抗測定には JISK7194 に準拠する低抵抗率計（三菱化学（株）製 ロレスタ GP）を用いた。

15 つぎに得られた塗膜の残留応力を、X線残留応力測定装置にて測定した。Cr-K α X線を30kV、20mAで励起し、sin 2ψ 法（並傾法）にて、Ag（311）面を測定回折面とした。また使用定数はヤング率75000MPa、ポアソン比0.38とした。更に焼結後のガラス基材の状態を目視および光学顕微鏡で観察し、厚膜塗布性を評価した。ガラス基材に割れ、ひび割れ等の異常が観察されなかったものを○、ガラス基材がペーストの残留応力により凝集破壊したものを×とした。

25 更に導電性ペーストの基板への密着性について試験した。上記導電性評価に用いたサンプルに1mm間隔の碁盤目状に切り込みを加え、上面に粘着テープを被せ、テープ剥離試験を10回行い、剥がれ具合を観察した。（碁盤目剥離試験）またこの試験で一部に剥がれが確認されたものについては、切り込みを加えない状態で上面に粘着テープを被せてテープ剥離試験を10回行い、剥がれ具合を観察した。（テープ剥離試験）評価指標は、◎：碁盤目剥離試験で剥がれ無し、○：テープ剥離試験で剥がれ無し、×：テープ剥離試験で剥がれ有り（面積比50%以上）としている。得られたそれぞれの膜の特性結果を表2、表3に示す。

表 2

		実施例7			実施例8			実施例9			実施例10			実施例11			実施例12			実施例13																													
配合	有機ビヒクル2*7	30									30			30			30			30																													
		—									—			1			0.25			—																													
		1									0.5			0.25			—			—																													
		—									—			—			—			1																													
	銀粒子	94									94.5			94.75			94			94.75			94.75																										
		5									5			5			5			5			5																										
		膜厚(μm)																																															
特性	抵抗値(μΩ・cm)	15			20			30			20			40			15			20			30			20			40																				
		2.2			2.2			2.3			2.2			2.3			2.1			2.3			4.9			5.3			5.0			5.3			2.5			2.7			2.7			2.4			2.4		
	焼結温度450℃	2.0			2.0			2.0			2.0			2.0			2.0			2.0			2.2			2.4			2.2			2.2			2.1			2.2			2.1			2.1					
		◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎		
	基材との密着性	◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎		
		◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎			◎		
塗膜残留応力(MPa)	31			42			79			24			36			22			30			35			40			82			35			40			82			25			34						
	41			74			109			37			60			35			55			48			67			114			48			67			114			39			51						
ガラス基材観察結果	○			○			×			○			○			○			○			○			○			×			○			○			×			○			○						
	○			×			×			○			○			○			○			○			×			○			○			×			○			○			○						

* 1:エチルセルロース(MW;18000)14重量%、ブチルカルビトールアセテート残部

* 2:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;475℃

* 3:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;425℃

* 4:平均粒径;3μm、最大粒径40μm、作業点;425℃

* 5:球状、一次粒子平均径;0.5μm

* 6:球状、一次粒子平均径;20nm

* 7:エチルセルロース(MW;13500)14重量%、α-テルピネオール残部

表 3

		比較例4			比較例5			比較例6		
配合	有機ビヒクル2*7	30			30			30		
	ガラスフリット	サンプルA*2			—			—		
	(いずれも非鉛系)	サンプルB*3			5			3		
		サンプルC*4			—			—		
	銀粒子	球状粒子(A)*5			95			92		
		球状粒子(B)*6			—			5		
		膜厚(μm)			10			15		
特性	抵抗値(μΩ・cm)	焼結温度450℃			4.5			4.9		
		焼結温度500℃			4.0			4.1		
	基材との密着性	焼結温度450℃			◎			◎		
		焼結温度500℃			◎			◎		
	塗膜残留応力(MPa)	焼結温度450℃			34			80		
		焼結温度500℃			55			137		
	ガラス基材	焼結温度450℃			○			×		
	観察結果	焼結温度500℃			○			×		

- *1:エチルセルロース(MW;18000)14重量%、ブチルカルビトールアセテート残部
- *2:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;475℃
- *3:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;425℃
- *4:平均粒径;3μm、最大粒径40μm、作業点;425℃
- *5:球状、一次粒子平均径;0.5μm
- *6:球状、一次粒子平均径;20nm
- *7:エチルセルロース(MW;13500)14重量%、α-テルピネオール残部

表 2、3 から判別できるように、焼結温度 500℃ で作製したサンプルは、実施例 7 ～ 13 及び比較例 2 共に判断基準である体積抵抗 $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値が得られ、高い導電性を示した。一方比較例 4 では使用した銀粉末が球状粒子 (A) のみであるため、体積抵抗が $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ を超え、十分な導電性が得られていない。

- 5 実施例 7 ～ 9 は作業点が 425℃ のガラスフリットを用い、ガラスフリット量を 1% から 0.25% まで変化させて評価したものである。ガラスフリット量が 1% である実施例 7 では基材との密着性は良好であるが、20 μm 以上に厚膜塗布すると塗膜の残留応力が大きくなり、ガラス基材の破壊が起こった。一方ガラスフリット量を 0.5%、0.25% と減少させた実施例 8、9 では膜厚を 40
- 10 μm まで厚くしてもガラス基材の異常は見られず、厚膜塗布が可能となる。

- 実施例 10、11 は作業点 475℃ のガラスフリットを用い、ガラスフリット量を 1% と 0.25% に変えて評価したものである。実施例 7 ～ 9 の場合と同様に、ガラスフリット量が 1% の実施例 10 では 20 μm 以上の厚みに塗布するとガラス基材の凝集破壊が起こり、厚膜塗布性は達成されない。またガラスフリットの作業点が高いため 450℃ で焼結したサンプルは体積抵抗がやや大きくなっ
- 15 ている。

- 実施例 12、13 は、ガラスフリットの粒度がやや大きめのものを使用している。しかし実施例 5 に比べるとガラスフリット量が比較的少ないため、450℃ 焼結でも十分にガラスが流動し、導電性は良好であった。厚膜塗布性に関しては
- 20 実施例 7 ～ 11 と同様に、ガラスフリット量を 1 重量% とした実施例 12 では 20 μm 以上の厚みに塗布するとガラスの破壊が起こった。

ガラスフリット量を 5 重量% とした比較例 1 ～ 3 は膜厚 15 μm でもガラス基板の凝集破壊が起こり、塗布厚みの限界は 10 μm であった。

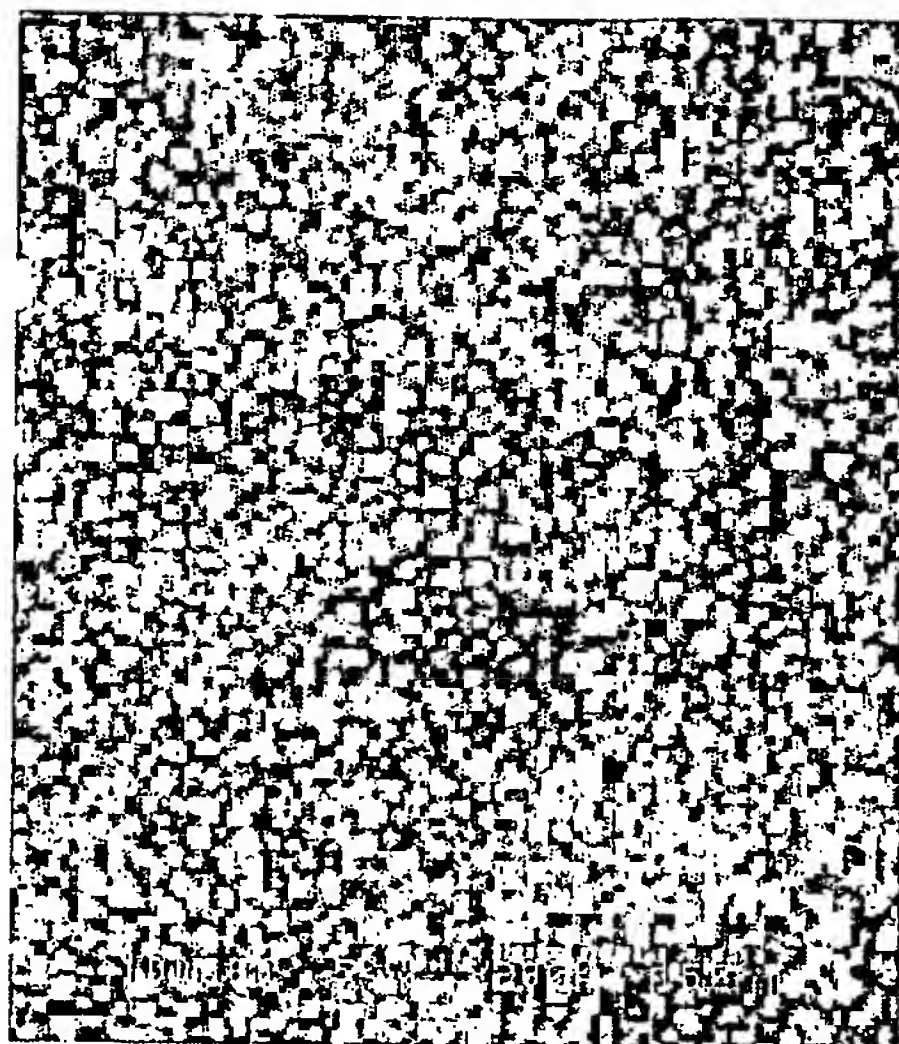
25 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明になる導電性ペーストは、特に高導電性を必要とする分野に好ましく用いられる。具体的にはフラットパネルディスプレイの電極形成等に最適である。

請求の範囲

1. 金属粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを主成分とする導電性ペーストであって、前記金属粉末は、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の球状粒子
5 (A) が $50 \sim 99$ 重量%と、一次粒子の平均粒径が 50 nm 以下の球状粒子 (B) が $1 \sim 50$ 重量%からなり、かつ前記ガラスフリットはガラスフリットと金属粉末の合計値に対して 0.1 重量%以上、 15 重量%以下であることを特徴とする導電性ペースト。
2. ガラスフリットの量が、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して 0.1
10 重量%以上 1 重量%未満の範囲である請求項 1 に記載の導電性ペースト。
3. ガラスフリットの量が、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して 1 重量%以上 15 重量%以下の範囲である請求項 1 に記載の導電性ペースト。
4. 前記金属粉末は、球状粒子 (A) が $90 \sim 97$ 重量%、球状粒子 (B) が $3 \sim 10$ 重量%である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の導電性ペースト。
- 15 5. 前記金属粉末が、白金、金、銀、銅、ニッケル、及びパラジウムから選ばれる 1 種以上の金属又は合金であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の導電性ペースト。
6. ガラスフリットが、鉛を含まないことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の導電性ペースト。
- 20 7. ガラスフリットの作業点が 500°C 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の導電性ペースト。
8. ガラスフリットの作業点が 450°C 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の導電性ペースト。
9. ガラスフリットが粉末状であり、その平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1
25 ～ 8 のいずれかに記載の導電性ペースト。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ H01B1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01B1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-306228 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 22 November, 1996 (22.11.96), (Family: none)	1-9
A	JP 4-277406 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 October, 1992 (02.10.92), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2004 (12.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2004年

日本国実用新案登録公報 1996—2004年

日本国登録実用新案公報 1994—2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8—306228 A (株式会社村田製作所) 1996. 11.22 (ファミリーなし)	1—9
A	JP 4—277406 A (住友金属工業株式会社) 1992. 10.02 (ファミリーなし)	1—9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4K

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3475